

이온성 액체의 최신 연구동향 1 – Overview

인하대학교 초정밀생물분리기술연구소

이 상현, 하 성호

1. 서론

다양한 화학공정에서 반응매질로 이용되는 유기용매는 휘발성과 폭발성이 매우 높고, 인체에 유해한 것들이 대부분이기 때문에, 21 세기의 패러다임인 환경 친화적인 공정의 개발이라는 관점에서 다수의 선진기업들은 유기용매를 대체할 수 있는 차세대 용매의 개발에 박차를 가하고 있다. 이온성 액체 (ionic liquid)는 양이온과 음이온의 이온결합으로 이루어진 소금과 같은 물질로써 100°C 이하에서 액체상태로 존재하며, 고온에서도 안정적으로 액체로 존재하고, 증기압이 거의 0 에 가깝기 때문에 ‘Green solvent’라 불리우면서 친환경용매로 많은 관심을 받고 있다. 또한, 이온성 액체는 다양한 무기물, 유기물, 고분자 물질을 용해시킬 수 있고, 소수성, 용해도, 점도, 밀도 등의 물리화학적 특성을 쉽게 변화시킬 수 있어서 “Designer Solvent”로도 불리우며, 이론상으로 10^{18} 가지 이상의 합성이 가능하여 용매로서의 무한한 잠재력을 지니고 있다. 이온성 액체는 기존의 유기용매가 지니지 못하는 다양한 특성을 나타낼 뿐 아니라 사용자의 목적에 맞는 용매를 선택하고 합성할 수 있다는 큰 장점을 지닌다. 대표적인 이온성 액체를 그림 1 에 나타내었고, 표 1 에는 이온성 액체의 다양한 특성을 제시하였다.

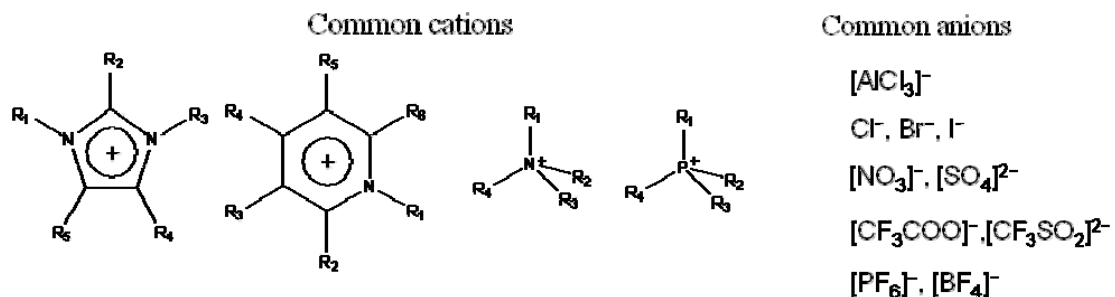


그림 1. 대표적인 이온성 액체의 양이온과 음이온

표 1. 이온성 액체의 특성

1. 이온성 물질이므로 끓는점이 없고, 증기압이 0에 가깝다.
2. 넓은 범위에서 액체로 존재하고, 고온에서 열적으로 매우 안정하다.
3. 다양한 유기물, 무기물, 금속물질, 고분자 물질을 용해시킨다.
4. H₂, CO, O₂, CO₂와 같은 다양한 기체를 용해시킨다.
5. 물, 유기용매 또는 초임계 CO₂와 이상계를 이룬다.
6. 이온특성이 다양한 화학반응, 효소반응의 반응성과 선택성을 향상시킨다.
7. 오랫동안 분해되지 않고 존재한다.
8. 밀도, 점도, 용해도, 소수성 등과 같은 다양한 물리화학적 특성이 양이온과 음이온의 조합에 따라서 광범위하게 변화한다.

2. 분리공정에서 이온성 액체의 이용

2 가지 상호 불용성의 이상계를 이용한 추출 방법은 에너지 효율적인 분리방법이지만, 이때 사용되는 유기용매의 휘발성과 독성으로 인한 안정성 문제를 항상 고려해야 한다. 이온성 액체는 열적으로 안정하고 휘발이 안되며 용해도, 소수성, 극성을 자유롭게 변화시킬 수 있기 때문에 추출용매로 매우 적절한 선택이 될 수 있다. [PF₆]⁻ (hexafluorophosphate), [Tf₂N]⁻ (bistrifluoromethanesulfonate) 이온을 포함하는 이온성 액체와 물의 이상계가 이러한 목적에 주로 이용되고 있으며, 금속이온, 유기물질, 생체물질, 황화물, 기체 등의 추출공정에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 최근 이온성 액체를 이용한 다양한 알칼리 금속, 중금속, 방사능 물질의 추출에 대한 결과가 보고되었으며, 이온성 액체 소수성의 변화와 수용액의 pH 변화에 따라서 금속이온의 분배특성 향상이 이루어졌다. 또한, 이온성 액체는 전하를 띄는 유기물과 생체물질을 매우 높은 농도로 녹일 수 있는 유기용매가 지니지 못하는 특성을 나타내기 때문에, 페놀류, 아미노산, 당류,

유기산, 항생제 등의 다양한 물질들이 이온성 액체-물의 이상계를 이용하여 성공적으로 추출되었다. 한편, 화석연료의 연소로 인한 SO_x 유출량을 줄이기 위한 탈황과정은 많은 에너지를 소모하고, 방향족의 탈황은 매우 어렵다는 문제점이 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해서 추출 탈황법이 많이 연구되고 있으며, 이온성 액체를 이용한 에너지 효율의 향상에 대한 결과가 보고되었다. 산업적인 적용 예로써 BASF에서는 이온성 액체를 이용하여 다양한 산을 제거할 수 있는 추출공정 (BASIL™)을 처음으로 상업화하였다.

3. 화학촉매 반응에서 이온성 액체의 이용

화학촉매 반응에서 이온성 액체를 이용하는 연구는 반응매질로 이용되어온 유기용매를 대체하려는 목적으로 dimerization, hydroformylation, Heck reaction 등이 수행되어 왔고, liquid acid 를 대체하려는 목적으로 Alkylation, Friedel-Crafts reaction 등이 보고되었다. 다양한 화학촉매 반응들이 이온성 액체를 이용하여 성공적으로 수행되었으며, 반응속도, 전환율, 선택성 등이 기존의 유기용매나 촉매에 비하여 크게 향상되는 결과를 얻었다. 한편, 최근에는 물-유기용매의 이상계에서 물을 이온성 액체로 대체하여 반응을 수행하는 방법이 보고되었다. 일반적으로 이상계의 물에서 기질의 낮은 용해도는 반응 속도를 늦추는 문제가 발생하여 용해를 증가시키기 위해서는 modification 이 필요하지만, 물 대신에 이온성 액체를 이용하면 이러한 문제를 극복할 수 있었다. 현재까지 보고된 이온성 액체를 이용한 화학촉매 반응은 수소 첨가 및 재배열 반응 (hydrogenation, isomerization), C-C 와 C-O cleavage 반응 (polyethene 의 cracking, cyclic ether 와 acyclic ether 의 acylative cleavage, epoxide 의 asymmetric ring opening), C-C 또는 C-heteroatom coupling 반응 (Friedel-Crafts, Diels-Alder, dimerization, oligomerization, polymerization, alkylation, allylation, Heck and Suzuki, hydroformylation, palladium-catalyzed carbonylation, reduction of aldehyde, Wittig 반응 등) 등으로 분류할 수 있다.

4. 생물촉매 반응에서 이온성 액체의 이용

이온성 액체를 생물촉매 반응을 위한 반응매질로 이용하고자 하는 연구는 *N,N'*-dialkyl imidazolium salt 에서의 생물촉매 반응이 보고된 이후 집중적으로 진행되고 있다. 이온성 액체에서의 생물촉매반응에 대한 연구는 주로 가수분해 효소 (lipase, esterase, protease, glycosidase) 및 산화환원효소 (alcohol dehydrogenase, peroxidase, laccase)에 관하여 보고되어 있다. 가장 많은 연구가 진행되고 있는 반응은 가수분해 효소를 이용한 esterification 으로 다양한 반응물질의 광학분할 (kinetic resolution)이며, 최근에는 순수한 이온성 액체 혹은 물과 이온성 액체의 혼합물에서의 산화 환원 반응에 대한 결과가 많이 보고되고 있다. 이온성 액체를 반응 매질로 이용한 경우, 효소의 반응성, 선택성, 안정성이 일반적인 유기용매에서보다 더 높게 나타난다는 것이 보고되었다. 특히, 이온성 액체에서 생물촉매 반응을 수행할 때의 가장 큰 장점은 DMSO 나 DMF 와 비슷한 정도의 극성을 지니는 이온성 액체에서도 효소는 활성과 안정성이 매우 높다는 점이다. 포도당, 펩타이드, 수용성 비타민과 같이 극성이 높은 기질을 이용하는 반응을 수행하기 위해서는 극성이 높은 유기용매를 사용해야하는데, 이때 일반적인 효소들은 급격히 불활성화된다. 하지만, 이온성 액체에서 효소는 높은 반응속도와 선택성을 나타내며 안정적으로 반응을 수행할 수 있었다. 또한, 이온성 액체에서 생물촉매 반응을 진행하면 물에서는 불가능한 화학반응을 수행할 수 있고, 원하지 않는 부반응을 억제할 수 있고, 미생물의 오염 가능성이 적으며, 생성물과 효소의 회수가 용이하다는 장점을 지닌다.

5. 이온성 액체의 다양한 응용

5.1 전기화학에서의 이용

이온성 액체는 넓은 electrochemical window, 높은 이온 전도도, 넓은 액체 온도 범위를 지니고 있어서 전기화학에서의 응용에 매우 유리하다. 응용 예로 배터리, 축전기,

연료전지, 광전지 등의 전해질로 이용되었다. 또한, 최근에는 이온성 액체/polymer 전극, 탄소 나노튜브 기반의 soft material 등의 응용이 보고되었다.

5.2 Engineering fluid로서의 이온성 액체

이온성 액체를 반응매질로 이용하려는 연구가 활발히 이루어진 반면, 공학적인 측면에서 이온성 액체를 이용하고자 하는 연구는 매우 적었지만, 이온성 액체는 열전달 유체, 공비증류를 위한 첨가제, 윤활유 등으로 이용될 수 있는 잠재력을 지니고 있다. 이온성 액체는 ethanol/water, acetone/methanol, tetrahydrofuran/water 등의 분리에 있어서 매우 효율적인 첨가제 (entrainer)임이 알려졌다. 특히, [Emim][BF₄]를 이용한 ethanol/water 공비증류 공정은 일반적인 첨가제인 1,2-ethanediol을 이용하는 경우보다 에너지 효율이 높다고 보고되었다. 한편, 이온성 액체는 점도가 높아서 기름과 같은 성상이며, 낮은 휘발성과 높은 열안정성을 지니므로 윤활유로서의 조건을 모두 충족시킨다.

5.3 GC, HPLC, CE 로의 응용

분석화학분야에서 이온성 액체는 GC의 functional stationary phase로서, HPLC에서의 첨가제로서, CE에서 electrolyte로서의 응용에 대한 연구가 진행되고 있다. 이온성 액체는 GC의 실리카 capillary에 흡착되어서 극성과 무극성의 물질을 동시에 분리할 수 있는 두가지 특성을 지니는 정지상을 구성할 수 있었고, 광학(chiral) 이온성 액체가 흡착된 정지상은 광학 물질의 분리에 성공적으로 이용되었다. HPLC 첨가제로 이온성 액체가 이용된 경우 분리능이 향상되고, tailing과 broadening이 현저히 감소되었다. 이온성 액체를 CE에서 electrolyte로 사용한 경우, 페놀류, 암모늄이온, 금속이온, DNA, 단백질 등을 분리할 수 있었다.

5.4 이온성 액체-초임계CO₂ 이상계

이온성 액체를 반응매질로 이용하는 다양한 화학반응들이 높은 반응성과 선택성으로 장점을 지니고 있는 반면에 반응이 완료된 후 생성물을 분리하기 위해서는 다시 유기용매를 이용해야 하는 문제가 발생한다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 이온성 액체-초임계CO₂ 이상계에 대한 연구가 시작되었으며, 이를 이용하면 반응과 동시에 생성물을 추출할 수 있는 연속공정의 구성이 가능해진다.

5.5 Supported liquid membrane

Membrane은 생물물질의 분리에 매우 유리하고 폐용매의 배출이 거의 없는 에너지 효율적인 방법이다. 특수한 형태인 supported liquid membrane의 경우 일반적으로 액체가 휘발되거나 작동중에 용해되어 빠져나오는 문제를 가지고 있는데, 이온성 액체를 이용하면 이러한 문제를 극복할 수 있기 때문에 supported ionic liquid membrane (SILM)이 개발되었다. SILM은 CO₂, N₂와 같은 기체, amine의 이성질체, 방향족 탄화수소, 유기산의 분리에 이용되었고, SILM 기반의 산소센서와 membrane 반응기가 개발되었다.

6. 이온성 액체의 향후 전망

이온성 액체는 환경친화적인 용매의 요구에 적합한 모든 특징을 가지고 있어서 관심이 증대되고 있으며, 기존의 유기용매가 지니지 못하는 다양한 특성을 지님과 동시에 무한한 응용 가능 분야가 개발되고 있기 때문에 향후 전망은 매우 밝을 것으로 기대된다. 하지만, 아직은 이온성 액체에 대한 물리화학적 정보가 부족하고 가격이 상대적으로 매우 높기 때문에 다양한 산업 분야에서 이온성 액체가 이용되기 위해서는 많은 노력이 필요하다. 현재로서는 이온성 액체가 기존의 유기용매를 완전히 대체할 수 없겠지만, 앞으로는 수요의 증대로 인하여 그 이용 범위가 점차 확대될 것으로 기대된다.

참고문헌

- Chiappe C. and Pieraccini D. (2005) Ionic liquids: Solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry* **18**: 275–297.
- Freemantle M. (1998) Designer solvents – Ionic liquids may boost clean technology development. *Chemical & Engineering News* **76**: 32–37.
- Jain N., Kumar A., Chauhan S. and Chauhan S. M. S. (2005) Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron* **61**: 1015–1060.
- Park S. and Kazlauskas R. J. (2003) Biocatalysis in ionic liquids—advantages beyond green technology. *Current Opinion in Biotechnology* **14**: 432–437.
- Welton T. in: Wasserscheid P. and Welton T. (2003) Ionic liquids in synthesis, Wiley–VCH, Weinheim, p. 94.
- Yang Z. and Pan W. (2005) Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis. *Enzyme and Microbial Technology* **37**: 19–28.
- Zhao D., Wu, M., Kou Y. and Min E. (2002) Ionic liquids: applications in catalysis. *Catalysis Today* **74**: 157–189.
- Zhao H. (2006) Innovative applications of ionic liquids as “green” engineering liquids. *Chemical Engineering Communications* **193**: 1660–1677.
- Zhao, H., Xia S. and Ma P. (2005) Use of ionic liquids as “green” solvents for extractions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **80**: 1089–1096.